

Министерство образования и науки РФ  
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по науке  
\_\_\_\_\_ Кружаев В.В.  
«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013

ОТЧЕТ  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ  
В рамках выполнения п.1.2.2.3 Плана реализации мероприятий Программы развития  
УрФУ на 2013 год

ПО ТЕМЕ:  
**ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТОНКИХ  
ПЛЕНОК CuGaSe<sub>2</sub>**  
(Заключительный)

Зав.кафедрой

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Марков В.Ф.

Научный руководитель

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Маскаева Л.Н.

Исполнитель

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Федорова Е.А.

Екатеринбург 2013

## РЕФЕРАТ

### 1. ФИО автора (ов):

*Федорова Екатерина Алексеевна<sup>1</sup>, аспирант кафедры физической и коллоидной химии, (343)375-44-45, [ka\\_fed-ra@mail.ru](mailto:ka_fed-ra@mail.ru)*

*Fedorova Ekaterina Alekseevna;*

*Маскаева Лариса Николаевна<sup>1</sup>, доктор химических наук, профессор, профессор, (343)375-44-45, [mln@ural.ru](mailto:mln@ural.ru)*

*Maskaeva Larisa Nikolaevna;*

*Марков Вячеслав Филиппович<sup>1</sup>, доктор химических наук, профессор, профессор, (343)375-44-45, [vfmarkov@list.ru](mailto:vfmarkov@list.ru)*

*Markov Vyacheslav Philippovich;*

*Мошников Вячеслав Алексеевич<sup>2</sup>, доктор физико-математических наук, профессор, профессор, 8(812)552-7621, [vamoshnikov@mail.ru](mailto:vamoshnikov@mail.ru)*

*Moshnikov Vyacheslav Alekseevich;*

*Пермяков Никита Вадимович<sup>2</sup>, аспирант кафедры микро- и наноэлектроники, 8(812)552-7621, [agorange@mail.ru](mailto:agorange@mail.ru)*

*Permjakov Nikita Vadimovich;*

<sup>1</sup>*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», («УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»), Екатеринбург, Россия.*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ), Санкт-Петербург, Россия.*

### 2. Аннотация:

С использованием атомно-силовой микроскопии исследована морфология поверхности тонких пленок Cu–Ga–Se, полученных совместным гидрохимическим осаждением селенидов меди (I) Cu<sub>2</sub>Se и галлия Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. С

помощью фрактального анализа АСМ-изображений установлена зависимость между условиями осаждения тонких пленок Cu–Ga–Se и их фрактальной размерностью, рассчитанной методом подсчета кубов и методом триангуляции. Также предложен механизм формирования и роста пленок при гидрохимическом осаждении диселенида меди (I) и галлия.

The surface morphology of Cu–Ga–Se thin films prepared by chemical bath deposition of copper (I)  $\text{Cu}_2\text{Se}$  and gallium selenides  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  was investigated by means of an atomic-force microscopy. The dependence between the conditions of the deposition of Cu–Ga–Se thin films and their fractal dimension, calculated by counting cubes and by triangulation, was defined by means of fractal analysis. A mechanism for the formation and growth of films at chemical bath deposition of copper (I) and gallium selenides was proposed well as.

3. Ключевые слова:

Гидрохимическое осаждение, селенид меди (I), селенид галлия (III), тонкие пленки, фрактальный анализ, фрактальная размерность, атомно-силовая микроскопия.

Chemical bath deposition, copper selenide (I), gallium selenide (III), thin films, fractal analysis, fractal dimension, atomic-force microscopy.

4. Тема отчета:

Фрактальный анализ АСМ-изображений химически осажденных пленок Cu–Ga–Se.

Fractal analysis of the AFM-images of Cu–Ga–Se films, prepared by chemical bath deposition.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

РЕФЕРАТ .....	2
ВВЕДЕНИЕ .....	5
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	7
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	12
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	18
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	19

## ВВЕДЕНИЕ

Значительный интерес для солнечной энергетики представляют тонкопленочные структуры на основе диселенида меди (I) и галлия  $\text{CuGaSe}_2$  вследствие их уникальных электрофизических свойств, к числу которых можно отнести оптимальную ширину запрещенной зоны (1,68 эВ) [1–3], высокий коэффициент поглощения излучения ( $10^4 \text{ см}^{-1}$ ) [1] и радиационную стойкость. Стоит отметить также, что диселенид меди (I) и галлия представляет собой экологически безопасный материал, в отличие от разрабатываемого в качестве солнечных элементов диселенида кадмия и свинца [4].

Для получения слоев, содержащих соединения меди (I), галлия и селена применяются различные физические методы, в частности, термическое испарение в вакууме, пульверизация водных растворов с пиролизом на нагретой подложке, молекулярно-лучевая эпитаксия, высокочастотное ионное распыление. Однако перечисленные методы обладают рядом недостатков, к числу которых можно отнести высокотемпературный характер процессов, лежащих в их основе, необходимость в глубоком вакууме, использование достаточно сложного аппаратного оформления. При этом не всегда обеспечивается получение необходимых функциональных свойств пленок. Интересен в этой связи метод коллоидно-химического осаждения тонких пленок из водных сред [4], отличающийся технологической простотой и минимальным энергопотреблением с широкими возможностями варьирования состава и функциональных свойств. В настоящее время отсутствуют литературные данные за исключением наших работ [5–7], в которых было бы описано использование метода коллоидно-химического осаждения для выращивания тонких пленок  $\text{Cu-Ga-Se}$ . Одним из способов синтеза пленок  $\text{Cu-Ga-Se}$  является совместное осаждение индивидуальных селенидов меди (I) и галлия из реакционных смесей, содержащих соли этих металлов.

Важную роль для приемников солнечного излучения играет состояние поверхности материалов, в частности, ее геометрические характеристики. Геометрия поверхности, от которой зависят многие функциональные свойства преобразователей солнечного излучения, в том числе величина фото-ЭДС, может изменяться в зависимости от условий получения. Для количественного описания топографии поверхности обычно используют значение шероховатости. Однако последнюю рассматривают только как функцию высоты, при этом теряется информация о поперечной составляющей шероховатости. Эффективным и удобным способом более детально описать архитектуру поверхности пленки является фрактальный анализ изображений, полученных, в частности, с помощью атомно-силовой микроскопии [8]. Используя возможности фрактального анализа АСМ-изображений поверхности, удастся получать результаты, позволяющие более детально анализировать и классифицировать морфологию поверхности пленок, провести расчет значений ее фрактальной размерности [9, 10]. Учитывая то, что фрактальная размерность поверхности пленок тесно связана с внутренней структурой материала, механизмом образования и свойствами, важным вопросом является установление и изучение взаимосвязей между ними [11].

Целью настоящей работы являлось установление закономерностей между условиями гидрохимического осаждения тонких пленок Cu–Ga–Se и их фрактальной размерностью, рассчитанной путем анализа АСМ-изображений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выявления условий гидрохимического соосаждения индивидуальных селенидов меди (I) и галлия расчетным путем предварительно находили концентрационную область и pH их совместного образования. С этой целью был проведен анализ ионных равновесий в многокомпонентной системе: «хлорид меди – нитрат галлия – селеносульфат натрия».

Реакция образования селенида металла при использовании в качестве халькогенизатора селеносульфата натрия можно представить в следующем виде:



Условием образования твердой фазы селенида металла принималось равенство его произведения растворимости ионному произведению концентраций свободных (незакомплексованных) ионов металла и селенид-ионов. В основу анализа условий осаждения селенидов металлов из растворов, содержащих селеносульфат натрия, легло положение об обратимом характере его гидролитического разложения [12]. Необходимо иметь в виду, что в процессе взаимодействия селеносульфата натрия с водой происходит образование селеноводорода  $\text{H}_2\text{Se}$ .

Для определения концентрационных граничных условий осаждения селенидов меди и галлия селеносульфатом натрия, т.е. минимально необходимых концентраций солей металлов, обеспечивающих образование твердой фазы, использовали выражение [12, 4]:

$$\text{pC}_n = \frac{1}{2}\text{pPP}_{\text{Me}_2\text{Se}_n} - \text{p}\alpha_{\text{Me}^{n+}} - \frac{n}{2}(\text{pk}_{\text{H}_2\text{Se}} - 2\text{pH} + \text{pK}_{\text{CC}} + \text{p}[\text{SeSO}_3^{2-}]_n - \text{p}[\text{SO}_4^{2-}]_n) - \frac{2\sigma V_m}{2,3RT_{\text{кр}}} \quad (2)$$

где  $\text{p}$  – показатель (отрицательный десятичный логарифм);  $\text{C}_n$  – минимально необходимая для образования твердой фазы концентрация соли металла;  $\text{PP}_{\text{Me}_2\text{Se}_n}$  – произведение растворимости селенида металла;  $\alpha_{\text{Me}^{n+}}$  – долевая концентрация свободных ионов металла, способных вступить в

химическую реакцию;  $k_{\text{H}_2\text{Se}}$  – константа ионизации селеноводорода, продукта разложения халькогенизатора;  $K_{\text{CC}}$  – константа гидролитического разложения селеносульфата натрия;  $[\text{SeSO}_3^{2-}]_{\text{н}}$  – начальная концентрация селеносульфат-ионов в растворе;  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{н}}$  – начальная концентрация сульфат-ионов в растворе;  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия селенида металла ( $\text{Дж/м}^2$ );  $V_{\text{м}}$  – мольный объем селенида металла ( $\text{м}^3/\text{моль}$ );  $r_{\text{кр}}$  – радиус зародыша критического размера ( $\text{м}$ );  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура процесса.

Последнее слагаемое в выражении (2) характеризует соотношение Томпсона-Оствальда для критического пересыщения [13], учитывающее зарождение и устойчивое формирование твердой фазы, т.е. образование зародышей критического размера. Уравнение (2) достаточно полно описывает граничные условия образования твердой фазы селенида металла при взаимодействии его соли с селеносульфатом натрия. Анализ этого выражения показывает, что условия образования селенидов, т.е. начальная концентрация соли металла зависит от следующих параметров системы: pH реакционной смеси, концентрации селеносульфата натрия и величины долевой концентрации свободных ионов металла, способных вступать в химическую реакцию  $\alpha_{\text{Me}^{n+}}$ , которая определяется прочностью комплексных ионов металла в растворе.

Наряду с селенидом металла в растворе возможно образование его гидроксида. Минимальную начальную концентрацию соли металла  $\text{pC}_{\text{н}}$ , обеспечивающую образование фазы гидроксида металла, определяли по уравнению [4]:

$$\text{pC}_{\text{н}} = \text{pPP}_{\text{Me(OH)}_n} - \text{p}\alpha_{\text{Me}^{n+}} - \text{np}K_{\text{W}} + 2\text{pH} \quad (3)$$

где  $\text{PP}_{\text{Me(OH)}_n}$  – произведение растворимости гидроксида металла;  $K_{\text{W}}$  – ионное произведение воды.



Следует отметить, что осаждение гидроксида металла определяется величинами pH и долей свободных ионов металла  $\alpha_{Me^{n+}}$  в реакционной ванне [14].

В рассматриваемой системе «CuCl<sub>2</sub> – Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>» галлий будет находиться в виде нескольких комплексных соединений со следующими показателями констант нестойкости: GaOH<sup>2+</sup> ( $pK_H = 11,4$  [15, 16]), Ga(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $pK_H = 22,18$  [15, 16]), Ga(OH)<sub>3</sub> ( $pK_H = 31,78$  [15, 16]), Ga(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> ( $pK_H = 34,3$  [15, 16]), а медь образует комплексы CuOH ( $pK_H = 14,7$  [16]), CuOH<sup>+</sup> ( $pK_H = 7,0$  [16]), Cu(OH)<sub>2</sub> ( $pK_H = 13,68$  [16]), Cu(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> ( $pK_H = 17,0$  [16]), Cu(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> ( $pK_H = 18,5$  [16]). При определении условий образования твердой фазы селенида меди учитывались комплексные соединения, образованные одно- и двухвалентной медью.

Расчеты для построения зависимостей начальной концентрации металла от pH реакционной смеси  $pC_H = f(pH)$  проведены при следующих значениях термодинамических величин и констант:  $pPP_{Ga_2Se_3} = 83,65$  [15],  $pPP_{Cu_2Se} = 60,8$  [15],  $pPP_{Ga(OH)_3} = 35,15$  [15],  $pPP_{Cu(OH)_2} = 19,66$  [15],  $pPP_{CuOH} = 14,7$  [15],  $pK_w = 14$  [16],  $pK_{CC} = 30,75$  [16],  $pK_{H_2Se} = 14,89$  [16],  $pK_{HSe^-} = 3,89$  [18],  $\sigma = 1,5$  Дж/м<sup>2</sup> [17],  $V_M^{Ga_2Se_3} = 76,5 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль,  $V_M^{Cu_2Se} = 30,5 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль,  $r_{кр} = 3,5 \cdot 10^{-9}$  м,  $T = 333$  К. Концентрацию селеносульфата натрия принимали равной 0,05 моль/л.

На рис. 1 представлены графические зависимости  $pC_H = f(pH)$ , характеризующие граничные условия образования селенидов Cu<sub>2</sub>Se (кривая 1), Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (кривая 5) при осаждении селеносульфатом натрия, а также показана возможность образования гидроксидов металлов Ga(OH)<sub>3</sub> (кривая 3), Cu(OH)<sub>2</sub> (кривая 2) и CuOH (кривая 4).

Как видно из результатов расчета, представленных на рис. 1, введение селеносульфата натрия в количестве 0,05 моль/л обеспечивает образование селенида меди (I) в диапазоне pH = 0–14. Осаждение же твердой фазы

селенида галлия в диапазоне реально достижимых концентраций его соли невозможно. Однако, учитывая низкое значение произведения растворимости  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , его образование может протекать по пути селенизации гидроксида. Гидроксиды галлия и меди (I, II) образуются в широком диапазоне pH от 3,75 до 13, затрудняя возможность прямого совместного осаждения  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , обеспечивающего формирование твердого раствора на их основе.

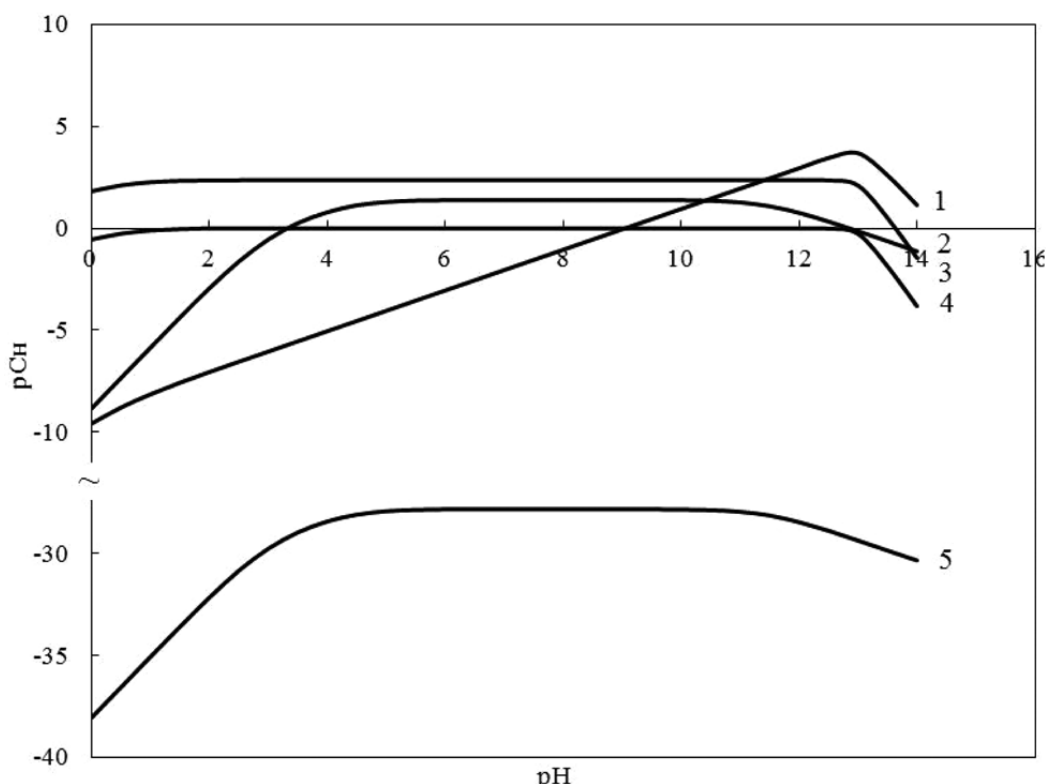


Рис. 1. Область совместного осаждения  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  из системы « $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  –  $\text{CuCl}_2$  –  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ » при температуре 333 К. Линии образования: 1 –  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ; 2 –  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; 3 –  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ ; 4 –  $\text{CuOH}$ ; 5 –  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ .

Концентрация халькогенизатора:  $[\text{Na}_2\text{SeSO}_3] = 0.05$  моль/л

Как показали проведенные предварительные эксперименты, несмотря на то, что отсутствует потенциальная область совместного осаждения  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  селеносульфатом натрия при 298 К, соосаждение этих селенидов оказалось возможным при повышении температуры до 333 К и проведении процесса при  $\text{pH} = 3,5$ . Этот факт может быть объяснен тем, что в

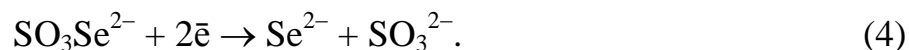
реакционной смеси были созданы условия для активной селенизации гидроксида галлия, образование которого прогнозировалось расчетом ионных равновесий.

Ключевым моментом в формировании пленок селенидов металлов на диэлектрической подложке является взаимодействие растворимых солей металлов с неорганическими и органическими селеносодержащими соединениями. Осаждение полупроводниковых слоев Cu–Ga–Se осуществлялось на предварительно обезжиренные ситалловые пластины марки СТ-150-1 размером 30×24 мм из водной реакционной смеси, содержащей ацетат меди (II)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , нитрат галлия  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  и селеносульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  путем совместного осаждения селенидов меди (I)  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и галлия  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . Концентрация соли галлия при синтезе варьировалась от 0,025 до 0,25 моль/л, в то время как молярности остальных компонентов оставались фиксированными. Так, концентрации ацетата меди (II) и селеносульфата натрия составляли 0,05 и 0,035 моль/л, соответственно. Синтез пленок осуществляли при температуре 333 К в течение 120 минут в герметичных стеклянных реакторах, в которые помещали подложки, закрепленные в специально изготовленные фторопластовые держатели. Реактор устанавливали в термостат марки U-10, точность поддержания температуры в котором составляла  $\pm 0,1$  К. Во всех опытах обеспечивали строго определенный порядок сливания реагентов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

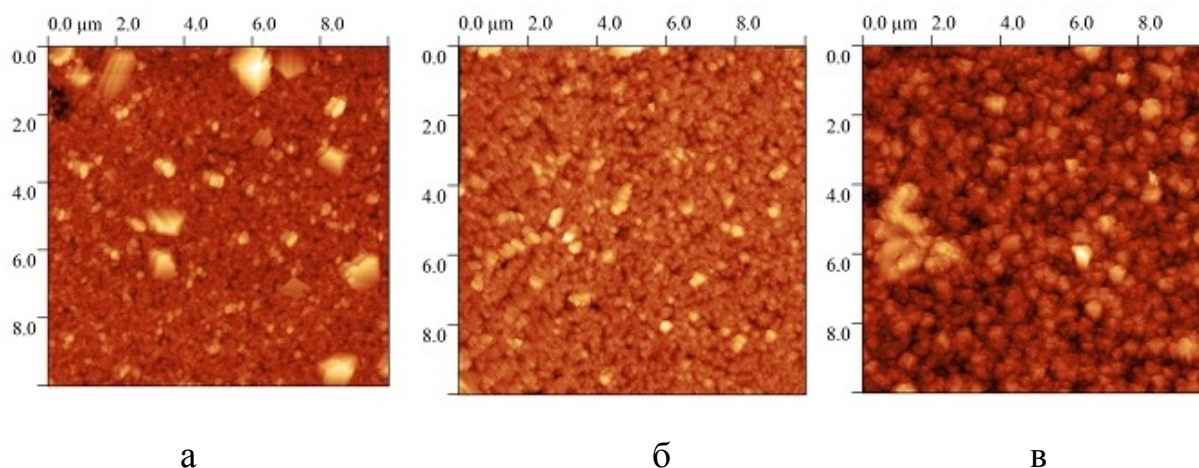
В результате соосаждения селенидов меди (I) и галлия были получены тонкие пленки толщиной 130–260 нм, содержащие в своей основе медь (I), галлий, селен и обладающие удовлетворительной адгезией к подложке. Толщина синтезированных слоев оценивалась с помощью интерференционного микроскопа (микроинтерферометра Линника) МИИ–4М.

Заметим, что в реакционную смесь медь вводилась в двухвалентном состоянии  $\text{Cu}^{2+}$  в виде соли  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , однако по результатам анализа рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии осажденных пленок установлена только ее одновалентная форма  $\text{Cu}^+$ . Согласно работе [18], это связано с созданием восстановительной среды в реакционной смеси за счет высокого редокс-потенциала присутствующего селеносульфата натрия  $\varphi_{\text{SeSO}_3^{2-}/\text{Se}^{2-}, \text{SO}_3^{2-}} = -0,87 \text{ В}$ :



Изучение морфологии осуществлялось с использованием атомно-силовой микроскопии, выполненной с использованием сканирующего зондового микроскопа Ntegra Terma (Россия, NT-MDT) при сканировании в полуконтактном режиме на воздухе в условиях комнатной температуры.

На рис. 2*a–e* представлены АСМ-изображения поверхности слоев Si–Ga–Se размером 10×10 мкм.



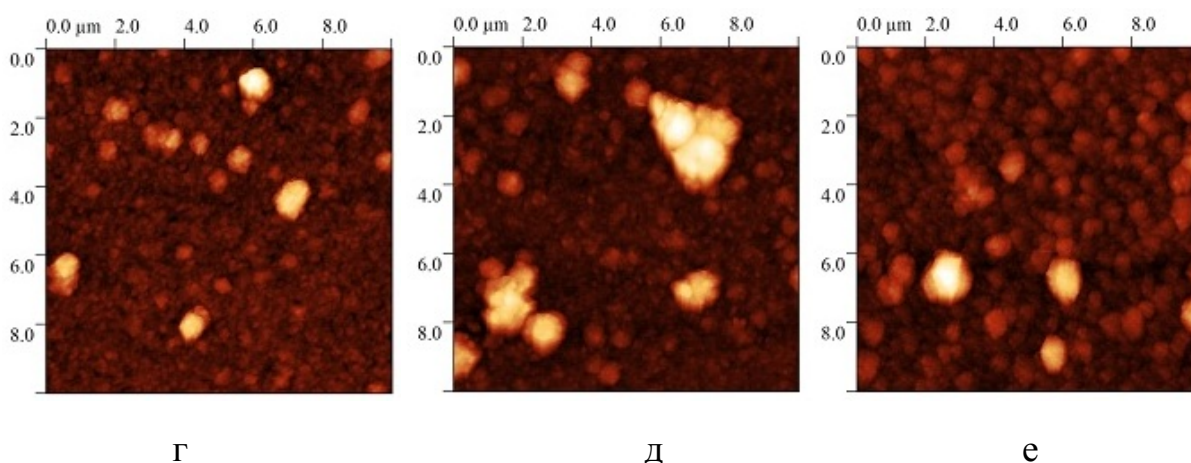


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности пленок Cu–Ga–Se, синтезируемых из реакционной смеси, содержащей различные концентрации  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ , моль/л: а – 0,025; б – 0,05; в – 0,10; г – 0,15; д – 0,20; е – 0,25.

По данным АСМ поверхности пленок Cu–Ga–Se, установлено, что структура слоя сформирована из объемного конгломерата, состоящего как из пластинчатых, так и из глобулярных агрегатов (рис.3).

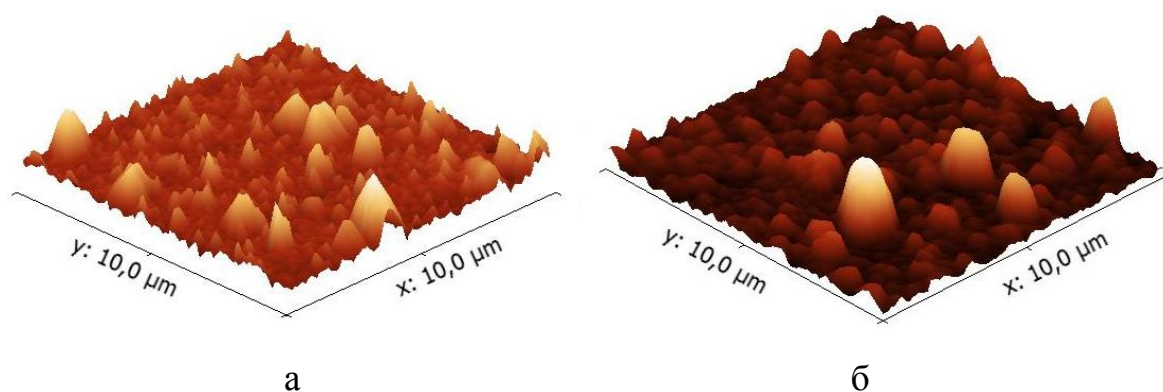


Рис. 3. Трехмерные АСМ-изображения поверхности пленок Cu–Ga–Se, синтезируемых из реакционной смеси, содержащей следующие концентрации  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ , моль/л: а – 0,025; б – 0,25.

Заметим, что при меньших концентрациях соли галлия для полупроводникового слоя Cu–Ga–Se характерны агрегаты, имеющие более плоскую, т.е. пластинчатую форму (рис. 3а). Однако увеличение концентрации  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  приводит к уменьшению пластинчатых и

возрастанию числа глобулярных формирований со средним размером частиц 135–240 нм, что отчетливо видно на рис. 3б.

В табл. 1 представлены параметры, описывающие шероховатость полученных полупроводниковых слоев Cu–Ga–Se. Стоит отметить, что для всех образцов пленок характерны достаточно резкие перепады высот рельефа, о чем свидетельствует значительная разница между максимальной высотой профиля поверхности и параметром, определяющим среднеквадратичную шероховатость ( $R_q$ ), которая варьируется от 75,1 до 179,3 нм. Это указывает на неоднородность рельефа поверхности. Поскольку коэффициент асимметрии структуры  $R_{sk}$  больше нуля, то можно говорить о неравномерном распределении кристаллитов относительно центра исследуемого участка.

Таблица 1

Параметры, описывающие шероховатость пленок Cu–Ga–Se по результатам обработки АСМ-изображений размером 10×10 мкм

$[Ga(NO_3)_3]$ , моль/л	0,025	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
Параметры						
Максимальная высота профиля, нм	132,8	92,0	218,0	116,8	213,2	106,6
Высота по десяти точкам, $R_z$ , нм	94,9	78,1	144,6	98,5	151,1	71,6
Средняя арифметическая шероховатость, $R_a$ , нм	17,2	13,5	31,1	17,6	27,6	15,5
Среднеквадратичная шероховатость, $R_q$ , нм	21,5	16,9	38,7	21,8	34,0	18,6
Коэффициент асимметрии, $R_{sk}$	0,221	0,095	0,570	0,130	0,218	0,246
Экссесс, $R_{ku}$	3,129	2,881	3,137	2,739	3,667	2,590

С точки зрения фрактального формализма [19] можно предположить, что определяющую роль в процессах гидрохимического осаждения пленок играют образующиеся в системе первичные структурные единицы – фрактальные кластеры, в качестве которых могут выступать структурированные и уплотнившиеся коллоидные частицы раствора. Они

являются основой формирующейся новой фазы. В связи с этим наноразмерные коллоидные частицы следует рассматривать в качестве главного первичного звена в процессе гидрохимического синтеза селенидов металлов. Их агрегация и реорганизация формируют разветвленную структуру, полностью соответствующую принципам фрактальности. Стоит учесть также то, что сами коллоидные частицы отвечают всем свойствам фрактальных элементов.

Известно, что с позиций фрактально-кластерного подхода к формированию пленок сульфидов и селенидов металлов важным инструментом, характеризующим механизм роста слоя при гидрохимическом осаждении, является его фрактальная размерность  $D$ . Этот параметр характеризует степень заполнения поверхности подложки материалом пленки. С целью определения фрактальной размерности пленок была проведена компьютерная обработка микроизображений химически осажденных слоев Cu–Ga–Se с использованием программы Gwyddion.

В данной работе для определения морфологической фрактальной размерности использовались метод подсчета кубов и метод триангуляции, основанные на описании формы трехмерного профиля поверхности с помощью геометрических «констант». Так, расчет значения  $D$  с помощью первого метода проводился путем разбивки профиля поверхности на кубы различных размеров с боковой гранью  $a$  и подсчета их числа, занятых кластерами. В случае метода триангуляции в качестве «константы» использовалась треугольная призма.

Значения фрактальной размерности, полученные в табл. 2 с помощью метода подсчета кубов, изменяются в достаточно узком интервале от 2,27 до 2,39. Согласно [20], эти значения применительно к механизму образования пленок являются следствием процесса по механизму агрегации кластер-частица (Diffusion Limited Aggregation – DLA) при броуновском движении с вероятностью слипания, близкой к 1.

Таблица 2

Фрактальная размерность химически осажденных пленок Cu–Ga–Se, полученных при различном содержании соли галлия в реакционной смеси (по результатам обработки различными методами АСМ-изображений размером 10×10 мкм)

[Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], моль/л	Метод подсчета кубов	Метод триангуляции
0,025	2,35	2,69
0,05	2,37	2,77
0,10	2,39	2,67
0,15	2,34	2,56
0,20	2,27	2,40
0,25	2,31	2,49

Как видно из табл. 2 значения фрактальной размерности, рассчитанные разными методами, несколько различаются. Кроме того, используемые методы характеризуются различной точностью расчета фрактальной размерности. Более подробные исследования этого вопроса приведены в работе [21], согласно которой метод подсчета кубов обладает меньшей погрешностью определения значения  $D$ , в отличие от метода триангуляции. Это можно объяснить тем, что при фрактальном анализе с помощью последнего происходит некоторое сглаживание неровностей поверхности, а также усреднение полученных результатов, что и ведет за собой меньшую точность в оценке  $D$ .

Поэтому в качестве более достоверных будем считать значения фрактальных размерностей, полученные с помощью метода подсчетов кубов, тогда как метод триангуляции будем использовать для оценки максимальных и минимальных размеров кластеров (агрегатов). Стоит отметить, что их минимальный размер зависит от наименьшего элемента в иерархической структуре фрактального кластера, а максимальный от условий получения (механизм кластер-частица). При этом он может изменяться в различных участках образца (от центра к краю), так как для них могут преобладать



различные условия формирования наночастиц. Таким образом, зная минимальный и максимальный размер кластеров можно определить границы фрактальности получаемых полупроводниковых слоев Cu–Ga–Se, при этом за их пределами будет наблюдаться сборка, не отвечающая фрактальным условиям, а поверхность будет казаться однородной.

В табл. 3 приведены границы фрактальности, полученные с помощью метода триангуляции, для пленок Cu–Ga–Se, где  $S_{\min}$  и  $S_{\max}$  – это площади, занимаемые самым малым и самым большим кластерами на поверхности пленки, и именно эти значения характеризуют границы фрактальности.

Таблица 3

Границы фрактальности осажденных при различной концентрации соли галлия пленок Cu–Ga–Se, определенные с помощью метода триангуляции, для АСМ-изображения размером 10×10 мкм

[Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], моль/л	$S_{\min}$ , мкм	$S_{\max}$ , мкм
0,025	11,10	13,10
0,05	11,30	13,30
0,10	11,15	13,25
0,15	11,13	12,95
0,20	11,10	12,75
0,25	11,10	12,65

Как видно из табл. 3 минимальные размеры кластеров незначительно изменяются в пределах  $11,2 \pm 0,1$  нм с увеличением концентрации соли галлия. Однако при рассмотрении наибольших по размеру кластеров наблюдается следующая зависимость: с увеличением концентрации нитрата галлия размер кластеров практически линейно уменьшается. Таким образом, при увеличении концентрации соли галлия происходит некоторое сужение границ фрактальности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С учетом полученных результатов может быть предложен следующий механизм роста пленок при гидрохимическом осаждении диселенида меди (I) и галлия. Первичные кластеры, сформированные в объеме реакционной смеси, закрепляются на неоднородной поверхности подложки, постепенно покрывая всю ее поверхность. Далее идет процесс их укрупнения за счет присоединения новых частиц из раствора. Совершая броуновское движение в объеме реактора, реакционные частицы с определенной вероятностью (в данном случае близкой к 1) сталкиваются и затем агрегируют с образовавшимися на подложке кластерами. В качестве частиц могут выступать не только незакомплексованные ионы меди (I), галлия, селенид-ионы, но и промежуточные реакционные комплексы галлия и меди (I), способные образовывать с фазой селенида металла координационные связи. В результате поверхность подложки постепенно полностью покрывается кластерными образованиями более высокой масштабной иерархии. Таким образом, формируется сплошной слой, на котором снова осаждаются (адсорбируются) микрочастицы из раствора. Процесс имеет выраженный периодический самоорганизующийся характер.

Также стоит отметить, что по результатам данной работы были написаны 1 статья в журнал «Фундаментальные проблемы современного материаловедения» и 2 тезисов докладов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Würz R., Rusu M., Schedel-Niedriga Th., et al. In-situ X-ray photoelectron spectroscopy study of the oxidation of CuGaSe<sub>2</sub> // Surface Science. 2005. V. 580. P. 80–94.
2. Krustok J., Raudoja J., Schon J.H. Photoluminescence properties of Ge-implanted CuGaSe<sub>2</sub> crystals // Physica status solidi (a). 2000. V. 178. No. 2. P. 805–809.
3. Пономарева И.П., Серов А.Ю., Бондарь И.В. Примесное поглощение и люминесценция кристаллов CuGaSe<sub>2</sub> // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 1. С. 23–26.
4. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.
5. Туленин С.С., Марков В.Ф., Федорова Е.А. и др. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия пленок CuGaSe<sub>2</sub>, полученных гидрохимическим осаждением // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30. № 4. С. 105–112.
6. Федорова Е.А., Туленин С.С., Маскаева Л.Н. и др. Состав и морфология химически осажденных пленок Cu<sub>2</sub>Se–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 4. С. 489–495.
7. Туленин С.С., Федорова Е.А., Маскаева Л.Н. и др. Микроструктура гидрохимически осажденных пленок Cu–Ga–Se // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2013. № 3. С. 13–19.
8. Мошников В.А., Спивак Ю.М. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики: Учебное пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2009. 80 с.

9. Шиляев П.А., Павлов Д.А., Хохлов А.Ф. Методы расчета фрактальной размерности СЗМ-изображений // Микросистемная техника. 2004. № 3. С. 35–38.
10. Пономарева А.А. Иерархически организованные пористые газочувствительные слои системы  $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ , полученные золь-гель методом: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 2013. 16 с.
11. Александрова О.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение. СПб.: Технолит, 2008. 240 с.
12. Китаев Г.А., Хворенкова А.Ж. // Ж. прикладной химии. 1998. Т. 71. № 8. С. 1261.
13. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М. : Химия, 1989. 462 с.
14. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. // Конденсированный среды и межфазные границы. 2004. Т. 9. № 4. С. 374.
15. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. Новосибирск : Наука, 1983. С. 266.
16. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
17. Таусон В.Л., Абрамович М.Г. Физико-химические превращения реальных кристаллов в минеральных системах. Новосибирск : Наука, 1988. 272 с.
18. Рубинская Т.Б. Определение различных форм селена методами вольтамперометрии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2007. 22 с.
19. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 134 с.
20. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с.
21. Русскин А.Б. Сравнительный анализ методов измерения фрактальной размерности // Информационно-измерительные и управляющие системы. 2009. Т. 7. № 9. С. 10–19.